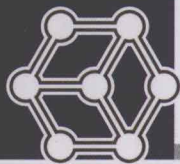


“十一五”  
国家重点图书



# 现代煤化工技术丛书

谢克昌 主编

## 气体净化分离技术

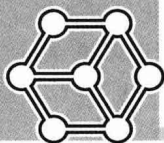
上官炬 常丽萍 苗茂谦 编著



化学工业出版社

QITI JINGHUA FENLI JISHU

“十一五”  
国家重点图书



# 现代煤化工技术丛书

谢克昌 主编

## 气体净化分离技术

上官炬 常丽萍 苗茂谦 编著

QITI JINGHUA FENLI JISHU



化学工业出版社

· 北京 ·

2008年,中国的煤炭产量高达27.93亿吨,是1978年6.18亿吨的4.52倍,占2008年世界煤产量的42%,而增量占世界的80%以上。

多年来,在中国的能源消费结构中,煤约占70%,另外两种化石能源石油和天然气分别约占20%和3.5%;中国的电力结构中,燃煤发电一直占主导地位,比例约为77%;中国的化工原料结构中,煤炭占一半以上。中国煤炭工业协会预计到2010年全国煤炭需求量在30亿吨以上,而中国科学院和中国工程院通过战略研究预计,到2050年,煤在中国的能源消费结构比例中仍将高居首位,占40%以上,这一比例对应的煤量为37.8亿吨,比2010年的需求量多26%。由此可见,无论是比例还是数量,在较长的时期内以煤为主的能源结构和化工原料结构很难改变。

事实上,根据2008年BP公司的报告,在化石能源中,无论是中国还是世界,煤的储采比(中国45,世界133)都是石油的2倍左右。因此,尽管煤在世界的能源消费结构中仅占28%,低于石油的36%,但“煤炭在未来50年将继续是世界的主要能源之一”(英国皇家学会主席Martin Rees,路透社2008年6月10日);“越来越多的化学制品公司正在将煤作为主要原料”(美国《化工新闻》高级编辑A. H. Tullo, 2008年3月17日)。

但是,由于煤的高碳性和目前利用技术的落后,煤在作为主要能源和化工原料的同时也是环境的主要污染源。据中国工程院的资料,2006年,我国排放的 $\text{SO}_2$ 和 $\text{NO}_x$ 的总量达4000万吨以上,源于燃煤的比例分别为85%和60%,燃煤排放的 $\text{CO}_2$ 和烟尘也分别占到总排放量的85%和70%。至于以煤为原料的焦炭、电石等传统煤化工生产过程,除对大气污染外,其废水、废渣对环境的影响也十分严重。据荷兰环境署统计,2006年中国的 $\text{CO}_2$ 排放量为6.2Gt,而2007年又增加了8%。虽然我国的人均 $\text{CO}_2$ 排放量远低于美国等发达国家,但由于化石能源的碳强度系数高[据日本能源统计年鉴,按吨(煤)计算:煤排放2.66t  $\text{CO}_2$ ,石油排放2.02t  $\text{CO}_2$ ,天然气排放1.47t  $\text{CO}_2$ ]和我国较长时期仍以化石能源为主(中国科学院数据,到2050年,化石能源在中国能源结构中占70%,其中煤40%、石油20%、天然气10%),和其他污染物一样, $\text{CO}_2$ 的排放与治理也必须高度重视并采取有效措施。

煤炭的上述地位和影响,对世界,特别是对中国,无疑是一种两难选择。可喜的是,“发展煤化工,开发和推广洁净煤技术是解决两难的现实选择”已成为人们的共识并取得重要进展。遗憾的是,在石油价格一度不断飙升的情况下,由于缺乏政策引导、科学规划,煤化工出现了不顾原料资源、市场需求、技术优劣等客观条件盲目发展的势头。为此,笔者将20余年来对煤化工科学发展积累的知识、实践、认识和理解编撰成《煤化工发展与规划》一书,于2005年9月由化学工业出版社出版发行。与此同时,作为我国化学化工类图书出版之“旗舰”和科技图书出版之

“先锋”的化学工业出版社，在原化工部副部长谭竹洲、李勇武的指导下，极具战略眼光，决定在全国范围内组织编写《现代煤化工技术丛书》（以下简称《丛书》），出版社诚邀笔者担任该《丛书》主编，成立了由笔者和李勇武会长（中国石油和化学工业联合会）为主任的编委会，并于2006年4月18日在太原召开《丛书》第一次编写会议。就在编委会紧锣密鼓地组织、协调、推荐作者、确定内容、审定大纲的不到两年间，国内的煤化工又有了强势的发展和规划。据有关方面的粗略统计，2007年全国煤制甲醇生产、在建、计划产能总计达6000万吨，2008年实际产量1126.3万吨；2008年二甲醚产能约410万吨，实际产量200万吨；直接和间接液化法“煤制油”的在建和计划产能也超过千万吨；技术尚未成熟的煤制低碳烯烃、醇、醚等化工原料在建和计划项目也此起彼伏，层出不穷。煤化工这种强势的发展与规划不仅面临着市场需求和技术成熟度的有力挑战，而且还受到原料煤、水资源、环境容量等条件很大限制，其中尤以水资源为甚。美国淡水研究权威、太平洋研究所所长称：“当水资源受到限制和污染，或者经济活动不受限制而且缺乏恰当的管理时，严重的社会问题就可能发生。而在中国，这些因素的积聚将产生更为严重、复杂的水资源挑战。”按现有技术，煤制甲醇、二甲醚、油（间接液化）的单位产品水耗（t/t）分别为15、22、16。虽然，大量的温室气体排放来源于化石能源无节制的使用，特别是燃煤发电和工业锅炉，但目前的煤化工产品生产工艺过程排放的温室气体也不容忽视，英国《卫报》网站说“用煤生产液体燃料的过程所产生的温室气体是常规石油燃料的两倍以上”。至于传统的煤化工产品生产技术，还对原料煤有苛刻的要求，如固定床造气需要无烟块煤或焦炭，而焦化和电石生产的原料煤是焦煤和肥煤，但这些优质煤种的保有储量仅占煤炭资源保有总量的16.9%（无烟煤）和3.7%（焦煤和肥煤）。

针对上述情况，2009年2月19日，国务院提出“停止审批单纯扩大产能的焦炭、电石等煤化工项目，坚决遏制煤化工盲目发展的势头”，并要求石化产业的调整振兴必须“技术创新、产业升级、节能减排”。这使得煤化工的发展必须要以提高能效、减少能耗、降低排放为目标进行科学规划、优化选择、合理布局。但是，由于成煤物质和成煤年代等差异所导致的煤的复杂性和煤化学工程的学科特性，煤化工具有基础研究学科交叉、工程开发技术复杂、规模生产投资巨大的显著特点。这些特点对以煤气化为基础，以一碳化学为主线，以优化集成为途径，生产各种替代燃料和化工产品的现代煤化工尤其突出。要做到煤化工产业的科学规划、健康发展就必须全面了解、充分把握这些特点。

应运而生的《现代煤化工技术丛书》正是为满足这一需求，力求通过分册组成合理、学术实用并举、集成精粹结合、内容形式统一的编撰，体现现代煤化工的特点；希冀通过对新技术、新工艺、新产品的研究、开发、应用的指导作用，促进煤化工产业的技术进步；期望通过提供基础性、战略性、前瞻性的原理数据、可靠信息、科学思路推进煤化工产业的健康发展。为此，在选择《丛书》编撰者时，优先考虑的是理论基础扎实、学术思想活跃、资料掌握充分、实践经验丰富的分领域技术领军人或精英。在要求《丛书》分册编写时，突出体现“新、特、深、精”。新，

是指四新，即新思路、新结构、新内容和新文献；特，是有特色，即写法和内容都要有特色，与同类著作相比，特色明显；深，是说深度，即基础论述要深，阐述规律要准；精，是要成为精品，即《丛书》不成“传世”之作，也要成业界人士的“案头”之作。

根据上述指导思想和编写原则，《丛书》由以下分册组成。

1. 《煤化工概论》(谢克昌、赵炜编著)：以煤的转化反应为主线，以煤的转化技术分章节，阐述煤化工的基本原理，提供煤化工的总体轮廓。

2. 《煤炭气化技术》(于遵宏、王辅臣等编著)：在工艺过程分析、气化过程原理论述的基础上，比较各种气化过程的优劣，给出自主创新的煤炭气化实例。

3. 《气体净化分离技术》(上官炬、常丽萍、苗茂谦编著)：以气化煤气净化与分离的科学和技术问题为基础，比较各种净化工艺与技术，以解决现存问题，提供最佳技术选择。

4. 《煤的等离子体转化》(吕永康、庞先勇、谢克昌编著)：作为煤的非常规转化的重要组成，以多年的实验工作为基础，介绍等离子体应用于煤转化的主要技术。

5. 《煤的热解、炼焦和煤焦油加工》(高晋生主编)：以煤的热解为主线，将热解、炼焦和煤焦油加工有机结合，通过新技术的阐述，推动传统煤化工的革新。

6. 《煤炭直接液化》(吴春来编著)：以扎实的理论知识和丰富的实践经验为基础，提出直接液化用煤、生产工艺的优选原则，实现理论性和应用性的并重。

7. 《煤炭间接液化》(孙启文编著)：在介绍费托合成反应基础理论、技术发展的基础上，重点对核心问题——催化剂和反应器的研发做详细阐述。

8. 《煤基合成化学品》(应卫勇编著)：开发煤基合成化学品的新产品、新技术是现代煤化工的重要组成。面向企业，以阐述煤基化学品的生产技术、工艺和应用为主。

9. 《煤基多联产系统技术及工艺过程分析》(李文英、冯杰、谢克昌编著)：以煤气化为基础的多联产是公认的煤洁净高效利用的主要技术途径，通过非多联产和多联产过程的分析给出多联产的创新优化实例。

10. 《煤基醇醚燃料》(李忠、谢克昌编著)：作为重要的车用替代燃料，结合国内外的实践，重点介绍甲醇、二甲醚和乙醇燃料的性质、制备和应用。

11. 《煤化工过程中的污染与控制》(高晋生、鲁军、王杰编著)：在客观分析煤化工过程对环境污染的基础上，通过该过程中有害元素的迁移与控制论述，介绍主要污染物的净化、减排和利用技术。

12. 《煤化工设计基础》(张庆庚、李凡、李好管编著)：煤化工新技术、新工艺的产业化离不开整体考虑和合理设计，而设计基础来源于全面的知识和成功的实践。

由以上《丛书》各分册的简介可以看出，各分册独立成册，却内涵相连，各分册既非学术专著，又非设计手册，但发挥之作用却不仅在于科研、教学之参考，更在于应用、实践之指导。鉴于中国石油和化学工业联合会、化学工业出版社对这套

《丛书》寄予厚望，国家新闻出版总署将其列为国家“十一五”重点图书，身居煤化工“冷热不均”却舍之不得，仍拼搏奋斗在第一线的诸位作者深感责任重大，均表示要写成精品之作，以飨读者。但因分册内容不同，作者情况有别，《丛书》难以整体同时问世，敬请读者原谅。“纵浪大化中，不喜亦不惧”，煤化工的发展道路可能有起有伏，坎坷不平，但其在中国的地位与作用如同其理论基础和基本原理一样难以撼动，在通过洁净煤技术，实现高碳性的煤炭低碳化利用，并与可再生能源一起，促进低碳经济发展的进程中，现代煤化工必将发挥不可替代的作用。诚望这套立意虽高远、内容难全面、力求成经典、水平限心愿的《丛书》能在煤化工界同仁的“不喜亦不惧”中，成为读者为事业不懈追求的忠实伙伴。



2009年9月9日

# 前言

我国是一个能源生产与消费大国，并且是世界上少数几个以煤为主要能源的国家之一。煤炭能源的高效转化与洁净利用对我国国民经济持续发展和保护环境至关重要。近几年来研究、开发与推广的整体煤气化联合循环（IGCC）发电技术、整体煤气化燃料电池（IGFC）发电技术、煤基多联产（CBPG）技术及费托合成燃料（FTSF）技术等成为 21 世纪最具有潜力的煤炭高效洁净转化与利用技术。在这些技术中，气体净化与分离是其核心技术之一。

气体净化为从某些气体的混合物中脱除对后续工艺有害和不利气体成分、导致环境污染的气体成分的过程或技术。气体分离为把某些气体的混合物转化成为成分各不相同的两个或多个单一气体的过程。气体分离和气体净化两个过程既有相同目的又有不同目的。煤气净化与分离技术不仅涉及气体性质，而且要考虑这些气体的来源。

大气污染物主要由人为因素产生，它的生成与能源结构、工业结构密切相关。作为煤气来源的煤炭，其元素组成主要有碳、氢、氧、硫、氮、卤素、碱金属等，这些元素在煤炭中赋存形式及转化方式影响着这些元素在煤气中存在的形态及含量。煤气中主要气态污染物是含硫化合物、含氮化合物、碳氢化合物、碳氧化物、碱金属氧化物及卤素化合物等，它们都是来自于煤炭中这些元素在煤炭转化过程中迁移的结果。煤气中的含硫化合物和含氮化合物，伴随着煤气的利用，会导致工艺过程中催化剂中毒失活，管道、设备、仪器腐蚀。而这些污染物排放到大气环境中，由于它们大多为酸性和刺激性气体，参与形成酸雨和烟雾，对人类、动植物和建筑物有直接和间接的危害。煤气中含碳氧化物排放到大气中，会导致全球的温室效应。煤气中气溶胶状态的污染物如粉尘、烟、雾、降尘、飘尘、悬浮物等，不但具有气体状态污染物的破坏作用，而且会降低大气能见度，造成交通瘫痪。

气体中硫化物的脱除净化是最常见的气体净化分离技术。气体脱硫方法繁多，湿法脱硫主要用于常低温操作条件下气体中硫化物的脱除，具有处理气体量大、可处理气体的硫化物含量高等优点，但也存在操作复杂、投资成本高，不能用于较高温度下脱硫等不足。干法脱硫能够在常温到高温下脱除气体中不同形态的硫化物，具有脱硫精度高、操作方便等特点，特别是近期研究与开发的高温煤气脱硫，为煤气能量高效利用提供了更好的选择。现代煤化工气体脱硫方案的选择，不仅要求在技术上是可行的，而且要求符合能源梯级利用、环境污染最小化、投资和运行成本最低、资源化回收利用、工艺匹配等原则。

煤炭利用过程中  $\text{NO}_x$  是通过原料气氛中的氮和燃料中的氮以热力型、快速型和燃料型三种方式形成的。 $\text{NO}_x$  减排不仅仅局限在终端减排或某个工况环节的减排，过程减排也将是必要的手段。在煤炭热转化过程中，抑制氮氧化物的生成，将其在形成之前转化为对环境无影响的  $\text{N}_2$  或易处理的化合物形式，是减少这类污染物的主要方法之一。

CO<sub>2</sub> 是引起全球气候变暖的温室气体之一, 大气中温室气体增多, 导致冰川融化、海平面上升, 诱发强热带风暴等极端恶性气候事件, 威胁着人类的生存安全。同时, CO<sub>2</sub> 又是一种重要合成原料, 有广泛的用途, 如 CO<sub>2</sub> 在合成烯烃、芳烃、合成含氧有机化合物的应用方面已有重要突破。选择脱碳工艺除要考虑净化技术指标先进、投资及运行费用低外, 还要顾及 CO<sub>2</sub> 的综合利用。

煤气利用过程中, 煤气夹带的粉尘会引起后续工段设备的磨损, 影响设备的寿命和工作效率。为了最大限度地利用气体的显热、潜热和动力能, 研究与开发高温气体除尘技术是非常重要的。高温煤气除尘是在高温条件下直接进行气固分离, 实现气体净化的一项技术。高温煤气除尘与其他气体污染物脱除一体化过程是未来气体除尘发展方向。

本书共分为 6 章。第 1 章综述了硫化物、氮化物、卤化物及其他污染物在煤中赋存形态和转化以及对工业环境和生活环境的危害, 并简述了这些污染物的脱除。第 2 章介绍了气体净化与分离技术基础——气体吸收原理与吸附原理, 涉及气液相之间相互作用和气固相相互作用及气体净化分离传质过程。第 3 章论述了硫化物脱除方法、脱硫研究状况以及脱硫研究和应用过程中出现的动力学补偿效应和放硫现象。第 4 章论述了 NH<sub>3</sub> 和 HCN 的形成、转化及脱除方法。第 5 章重点简述了 CO<sub>2</sub> 的脱除与分离, 并对脱碳工艺进行了比较。第 6 章综述了煤气中煤尘分离机理及除尘方法。

本书主要编著人员为: 第 1 章、第 4 章, 常丽萍教授; 第 2 章、第 3 章, 上官炬教授; 第 5 章、第 6 章, 苗茂谦高级工程师。

本书部分章节参考了国内外一些专家学者的宝贵经验和研究结果, 对他们的卓越工作, 在此致以深切地敬意。本书的出版得到了化学工业出版社的大力支持, 在此表示衷心地感谢!

本书得到国家重点基础研究发展规划项目课题 (No. 2005CB221203)、国家自然科学基金项目 (No. 20976116、No. 20276046、No. 20776092)、山西省自然科学基金项目 (No. 2009011011-2) 等资助。

在本书编撰过程中, 力求准确地体现煤气净化分离技术中涉及的理论、技术、设计、生产及研究成果, 虽然作者编写目标明确、严格要求、逐字逐句认真修改, 但鉴于能力、水平和学识有限, 再加上内容繁杂、资料众多、观点不一, 难免在内容选取、信息采集、论述深度以及写作等方面存在问题, 因此, 恳请读者和同行批评指正, 以便进一步修改和完善。

作 者

2012 年 2 月于太原

# 目 录

## 第 1 章 煤气中的污染物及其形成

|                          |    |
|--------------------------|----|
| 1.1 粉尘 .....             | 1  |
| 1.1.1 粉尘的基本性质 .....      | 2  |
| 1.1.2 粉尘的危害及其防护 .....    | 3  |
| 1.1.3 煤气中粉尘的形成 .....     | 4  |
| 1.1.4 煤气中粉尘的控制与脱除 .....  | 5  |
| 1.2 硫化物 .....            | 6  |
| 1.2.1 煤中硫赋存形态 .....      | 6  |
| 1.2.2 热转化过程中硫化物的释放 ..... | 8  |
| 1.2.3 硫化物的危害及脱除 .....    | 10 |
| 1.3 氮化物 .....            | 13 |
| 1.3.1 煤中氮的赋存形态 .....     | 14 |
| 1.3.2 煤转化过程中氮化物的释放 ..... | 15 |
| 1.3.3 氮化物的危害及脱除 .....    | 17 |
| 1.4 卤化物及其他 .....         | 20 |
| 1.4.1 氯的赋存形态及其转化 .....   | 20 |
| 1.4.2 氟的赋存形态及其转化 .....   | 21 |
| 1.4.3 碱金属的存在及其转化 .....   | 22 |
| 1.4.4 汞和砷的赋存形态及其转化 ..... | 24 |
| 参考文献 .....               | 26 |

## 第 2 章 煤气净化与分离技术基础

|                           |    |
|---------------------------|----|
| 2.1 气液相相互作用基础——气体吸收 ..... | 30 |
| 2.1.1 气体吸收概述 .....        | 30 |
| 2.1.2 吸收过程的物理化学原理 .....   | 32 |
| 2.1.3 吸收过程理论模型 .....      | 35 |
| 2.1.4 吸收过程中传质速率 .....     | 38 |
| 2.1.5 气体吸收和再生设备 .....     | 43 |
| 2.2 气固相相互作用基础——气体吸附 ..... | 57 |
| 2.2.1 气体吸附概述 .....        | 57 |

|       |                 |    |
|-------|-----------------|----|
| 2.2.2 | 吸附原理 .....      | 61 |
| 2.2.3 | 吸附平衡与等温方程 ..... | 65 |
| 2.2.4 | 吸附动力学 .....     | 72 |
| 2.2.5 | 吸附反应体系的分析 ..... | 74 |
| 2.2.6 | 吸附床层动态行为 .....  | 80 |
| 2.2.7 | 气体吸附装置 .....    | 83 |
|       | 参考文献 .....      | 88 |

## 第 3 章 硫化物的脱除净化

|       |                                  |     |
|-------|----------------------------------|-----|
| 3.1   | 概述 .....                         | 89  |
| 3.1.1 | 硫化物的性质 .....                     | 89  |
| 3.1.2 | 硫化物的危害及原料气中硫化物含量的要求 .....        | 91  |
| 3.1.3 | 硫化物脱除方法分类 .....                  | 94  |
| 3.2   | 低、常温气体脱硫 .....                   | 95  |
| 3.2.1 | 硫化物的低温物理吸收脱除 .....               | 96  |
| 3.2.2 | 硫化物的常温催化氧化脱除 .....               | 105 |
| 3.2.3 | 硫化物的常温化学吸收脱除 .....               | 116 |
| 3.2.4 | 硫化物的常温干法脱除 .....                 | 126 |
| 3.3   | 中温气体脱硫 .....                     | 150 |
| 3.3.1 | 中温氧化铁基脱硫剂 .....                  | 150 |
| 3.3.2 | 中温氧化锌基脱硫剂 .....                  | 154 |
| 3.3.3 | 氧化锰脱硫剂 .....                     | 161 |
| 3.3.4 | 中温复合脱硫剂 .....                    | 163 |
| 3.4   | 高温气体脱硫 .....                     | 166 |
| 3.4.1 | 高温煤气脱硫剂发展概述 .....                | 166 |
| 3.4.2 | 高温煤气脱硫剂中活性组分的作用及金属氧化物间相互作用 ..... | 178 |
| 3.4.3 | 高温煤气脱硫剂的气氛效应 .....               | 182 |
| 3.4.4 | 高温煤气脱硫剂的制备及其稳定性 .....            | 184 |
| 3.4.5 | 高温脱硫剂织构构效关系及脱硫/循环过程中稳定性 .....    | 184 |
| 3.4.6 | 高温脱硫剂再生行为 .....                  | 190 |
| 3.4.7 | 高温煤气脱硫反应器及工艺流程 .....             | 196 |
| 3.5   | 有机硫催化转化 .....                    | 199 |
| 3.5.1 | 氢解转化法 .....                      | 199 |
| 3.5.2 | 水解转化法 .....                      | 203 |
| 3.5.3 | 氧化转化法 .....                      | 213 |
| 3.6   | 干法脱硫过程中放硫现象 .....                | 213 |
| 3.6.1 | 活性炭基脱硫过程 .....                   | 213 |

|                                      |     |
|--------------------------------------|-----|
| 3.6.2 金属氧化物基脱硫过程 .....               | 217 |
| 3.7 脱硫反应动力学中的补偿效应 .....              | 221 |
| 3.7.1 中温氧化锌脱硫气氛效应中的补偿效应 .....        | 222 |
| 3.7.2 高温氧化铁脱硫不同助剂对还原性能影响中的补偿效应 ..... | 224 |
| 3.7.3 铁钙型复合金属氧化物制备与脱硫过程中的补偿效应 .....  | 225 |
| 3.7.4 铁酸锌高温煤气脱硫剂还原过程中补偿效应 .....      | 228 |
| 3.7.5 有机硫催化水解反应过程中的补偿效应 .....        | 229 |
| 3.7.6 补偿效应的理论解释 .....                | 233 |
| 3.8 脱硫方法及工艺比较 .....                  | 236 |
| 3.8.1 干法脱硫方法比较 .....                 | 237 |
| 3.8.2 湿法脱硫方法比较 .....                 | 237 |
| 参考文献 .....                           | 238 |

## 第 4 章 氮化物的转化及脱除

|                                                |     |
|------------------------------------------------|-----|
| 4.1 $\text{NH}_3$ 和 $\text{HCN}$ 的形成及其转化 ..... | 252 |
| 4.1.1 煤质特性的影响 .....                            | 253 |
| 4.1.2 煤中含氮物存在形态的影响 .....                       | 256 |
| 4.1.3 煤中矿物质的影响 .....                           | 258 |
| 4.1.4 反应气氛的影响 .....                            | 259 |
| 4.1.5 操作参数的影响 .....                            | 269 |
| 4.2 氮氧化物的脱除技术 .....                            | 273 |
| 4.2.1 干法脱硝技术 .....                             | 274 |
| 4.2.2 湿法脱硝技术 .....                             | 280 |
| 4.2.3 脱硫脱硝一体化技术 .....                          | 283 |
| 参考文献 .....                                     | 290 |

## 第 5 章 二氧化碳的脱除与分离

|                     |     |
|---------------------|-----|
| 5.1 概述 .....        | 294 |
| 5.2 溶剂吸收法 .....     | 294 |
| 5.2.1 物理吸收法 .....   | 295 |
| 5.2.2 化学吸收法 .....   | 306 |
| 5.2.3 物理化学吸收法 ..... | 316 |
| 5.3 变压吸附法 .....     | 320 |
| 5.4 联合生产产品脱碳法 ..... | 323 |
| 5.4.1 联醇法 .....     | 324 |
| 5.4.2 联碳法 .....     | 324 |

|                        |     |
|------------------------|-----|
| 5.4.3 联碱法 .....        | 330 |
| 5.5 脱碳工艺技术比较 .....     | 332 |
| 5.5.1 国外脱碳工艺应用概况 ..... | 332 |
| 5.5.2 国内脱碳工艺应用概况 ..... | 332 |
| 5.5.3 工艺技术比较 .....     | 334 |
| 参考文献 .....             | 336 |

## 第 6 章 煤气除尘技术及其他

|                      |     |
|----------------------|-----|
| 6.1 煤气中粉尘分离的机理 ..... | 337 |
| 6.1.1 粉尘的一般特性 .....  | 337 |
| 6.1.2 粉尘分离的机理 .....  | 346 |
| 6.1.3 除尘器的性能 .....   | 349 |
| 6.2 除尘方法 .....       | 352 |
| 6.2.1 惯性除尘器 .....    | 354 |
| 6.2.2 旋风除尘器 .....    | 357 |
| 6.2.3 袋式除尘器 .....    | 368 |
| 6.2.4 电除尘器 .....     | 383 |
| 6.2.5 湿法除尘器 .....    | 397 |
| 参考文献 .....           | 407 |

在大气中的浓度超过正常值、能使空气质量变坏的所有物质都是大气污染物。造成大气污染的有害物质主要以气体和气溶胶状态存在。气体状态污染物主要有含硫化合物、含氮化合物、碳氢化合物、碳氧化物及其它氧化物及卤素化合物等。它们大多为酸性和刺激性气体，参与形成酸雨和烟雾，对人类、动植物和建筑物有直接和间接的危害。气溶胶状态污染物主要有粉尘、烟、雾、降尘、飘尘、悬浮物等。它们不但具有气体状态污染物的破坏作用，而且会降低大气能见度，造成交通瘫痪。大气污染物主要由人为因素产生，它的生成与能源结构、工业结构密切相关。一般可划分为：煤炭型、石油型、混合型和特殊型几种，其中煤炭型污染占有较重的比例。

能源资源的赋存特点决定了煤是我国的主要能源，而且这种状况在今后相当长的一段时间内不会改变。煤的不合理利用和利用技术的相对落后，使其作为能源的主要提供者，在促进经济、社会发展的同时，也成为主要的污染源，向环境提出了严峻的挑战。解决这一矛盾的根本途径是合理、洁净、高效地利用煤炭资源，大力研发和应用洁净煤技术<sup>[1]</sup>。IGCC 技术的诞生，为煤的洁净转化带来新生。该技术将高效的燃气-蒸气联合循环发电系统与洁净的煤气化技术结合起来，既有高发电效率，又有好的环保性能，是一种有发展前景的洁净煤利用技术。以气化煤气与热解煤气为基础的双气头煤基多联产技术<sup>[1]</sup>，利用气化煤气富碳和焦炉煤气富氢的特点，进行共重整、转化制取合成气，达到温室气体源头减排，并避免水煤气变换反应中的水资源消耗，以醇醚燃料和电力为最终产品，这一低碳能源技术已受到与能源相关的科技工作者以及政府管理部门的高度重视。煤炭气化是指在一定的温度和压力条件下使煤中的有机质与气化剂（CO<sub>2</sub>、水蒸气、空气或氧气等）在特定的设备内发生一系列化学反应，将固体煤转化为含有 CO、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 等可燃气体和 CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 等非可燃气体的过程。煤气化产生有用气体的同时，不可避免地也会产生一些对环境有害的副产物，其中最主要的气相污染物是颗粒粉尘、硫氧化物和氮氧化物的前驱体、卤化物以及一些微量的金属和非金属单质等。含有这些杂质的煤气不经净化直接作为工业和民用燃气，或作为化工合成和燃料油合成的原料气、冶金还原气的气源，将会引起污染和腐蚀，造成生命和财产的损失。不同气化工工艺产生的煤气，其组成、温度、压力、污染物的存在形态不同，对其进行净化需要相应地采用不同的工艺与设备，以满足其进一步转化利用的需求。为了达到煤清洁转化的目的，首先必须了解煤气化过程中产生的污染物的种类及其形成过程。

### 1.1 粉尘

能够较长时间浮游在空气中的固体微粒叫粉尘，习惯上称为灰尘、尘埃、烟尘、矿尘、砂尘、粉末等。这些名词之间没有明显的界限。大气中适量的粉尘在地面水蒸发进

入大气、又经降水返回地面的循环中起着凝结核的作用，也是保持地球温度和天空中自然景观的主要因素，但过量或有毒成分的粉尘将会造成环境污染。生产过程中形成的生产性粉尘对人类健康具有较大的影响。粉尘的分类方法很多，按其性质不同可划分为以下几种。①无机性粉尘：包括矿物粉尘、金属性粉尘和人工无机粉尘等；②有机性粉尘：包括植物性粉尘、动物性粉尘和人工有机粉尘等；③混合性粉尘，上述多种粉尘的混合物。

按粉尘的大小及其在静止空气中的性质可划分为以下几种。①灰尘：直径大于  $10\text{ }\mu\text{m}$  的微粒，在静止空气中加速沉降，较短时间内可以沉降到地面，也可称为降尘；②尘雾：直径介于  $10\sim 0.1\text{ }\mu\text{m}$  的微粒，不易扩散，在静止空气中等速沉降；③烟尘：直径小于  $0.1\text{ }\mu\text{m}$  的微粒，在静止空气中几乎不沉降或者非常缓慢而曲折地降落，处于无规则的布朗运动。依据粉尘的性质及其在空气中呈现的状态并初步判断其对人体的危害，可在大气污染控制中有针对性地采取相应的预防与治理措施。

### 1.1.1 粉尘的基本性质

(1) 粉尘的浓度 以单位体积空气中的粉尘质量 ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) 或者以单位体积空气中的粒子数 (粒子数/ $\text{m}^3$ ) 表示。粉尘浓度的大小直接与其对人体的危害程度相关，粉尘浓度愈高，危害愈大。

(2) 粉尘的密度 单位体积粉尘的质量 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )，根据尘粒间空隙体积是否包括在粉尘体积之内而分为真密度和容积密度 (表观密度) 两种。排除颗粒之间及颗粒内部的空气，测出的在密实状态下单位体积粉尘的质量称为真密度 (或尘粒密度)；自然状态下堆积起来的粉尘在颗粒之间及颗粒内部充满空隙，测出的松散状态下单位体积粉尘的质量称为粉尘的容积密度。研究单个尘粒在空气中的运动时需用真密度，颗粒密度的大小与其在空气中的稳定程度有关，粒径大小相同的粉尘，密度愈大沉降速度越快、稳定程度越低。

(3) 粉尘的粒径 是衡量粉尘颗粒大小的尺度，球形颗粒的粒径是指它的直径。实际粉尘颗粒的大小、形状均是不规则的。为表征颗粒的大小，需要按一定方法，确定一个表面颗粒大小的代表性尺寸作为颗粒的直径，简称粒径。同一粉尘按照不同的方法测定，其数值不同。因此在使用粉尘粒径时，必须首先了解采用的测定方法和粒径的定义。选取粉尘粒径测定需要考虑测定的目的及其应用的场合。例如对人体危害的防尘中常采用粉尘投影定向长度表示粉尘的粒径。

(4) 粉尘的分散度 是指物质破碎的程度，表示粉尘颗粒大小的一个概念，越小尘粒组成的分散相，分散度越高；反之则越低。用粉尘颗粒按直径大小分组的质量百分比表示，即某粒级的粉尘量所占总粉尘量的百分比为该组的分散度，可用质量分散度和数量分散度表述。当粉尘粒子的相对密度恒定时，分散度愈高、小颗粒越多，粉尘粒子沉降愈慢，除尘越困难，其在空气中飘浮的时间愈长，被人吸入的机会就越大。

(5) 粉尘的溶解度 粉尘溶解度大小对人体危害程度因粉尘性质的不同而异。主要呈化学作用的粉尘，随溶解度的增加其危害作用增强；主要呈机械刺激作用的粉尘与此相反，随溶解度的增加其危害作用减弱。

(6) 粉尘的荷电性 荷电性是指粉尘能被荷电的难易程度。粉尘在生产过程中由于物料之间摩擦、撞击，或悬浮于空气中由于天然辐射、外界离子或电子的附着等，均可荷电。同一种尘粒可带正电、负电或不带电。飘浮在空气中的尘粒有  $90\%\sim 95\%$  带正

电或负电, 5%~10%不带电。尘粒的荷电性与其成分、粒径、质量、温度和湿度等有关, 对粉尘在空气中的稳定程度有一定影响, 带有异性电荷的尘粒可以聚集而加速沉降, 利用其荷电性能可以进行除尘。

(7) 粉尘的爆炸性 粉尘是高度分散的不稳定系统, 在空气中与氧具有充分的接触, 在一定的温度和粉尘浓度下就会发生爆炸。粉尘爆炸能产生高温、高压, 同时生成大量的有毒有害气体, 对安全生产有极大的危害。发生爆炸时粉尘的最高和最低浓度分别称为爆炸上限和爆炸下限。爆炸性是高度分散的煤炭、糖、面粉、硫磺、亚麻、镁、铅、锌、铝等粉尘所特有的性质。

(8) 粉尘的润湿性 粉尘能否与水(或其他液体)相互附着或附着难易的性质称为粉尘的润湿性, 这与粉尘的成分、粒径、荷电性以及液体的表面张力等有关。根据粉尘被水润湿的程度可将粉尘分为易被水湿润的亲水性粉尘和难以润湿的憎水性粉尘。憎水性粉尘不宜采用湿式除尘净化。亲水性粉尘宜于湿式除尘, 其附着性强, 易黏附于物体表面。某些粉尘与水接触后形成不溶于水的硬垢, 称为水硬性粉尘, 硬垢会造成设备堵塞而导致除尘系统失灵。

(9) 粉尘的凝聚性 粉尘经相互碰撞可使微小粉尘聚集成较大的粒子, 当其质量足够大时, 即使有空气干扰, 也能自动沉降。

(10) 粉尘的黏附性 是粉尘与粉尘或粉尘与器壁、管壁等固体表面之间力的表现, 这种力包括分子力、毛细黏附力及静电力等。粉尘相互间的凝聚与粉尘在器壁上的附着都与粉尘的黏附性有关。黏附性与粉尘的形状、大小以及吸湿等状况有关。粒径细、吸湿性大的粉尘, 其黏附性也强。尘粒间的黏附使尘粒增大, 有利于提高除尘效率, 而粉尘与器壁间的黏附则会使除尘器和管道堵塞而发生故障。

### 1.1.2 粉尘的危害及其防护

生产性粉尘来源于几乎所有的矿山和企业厂矿, 其主要形成方式有<sup>[2]</sup>: ①固体物料经机械撞击、研磨、气流场扬散而悬浮于空气中形成; ②物质加热时产生的蒸气在空气中凝结或被氧化形成; ③有机物不完全燃烧形成。生产性粉尘主要引起呼吸系统的疾病, 长期吸入生产性粉尘引起的健康疾病, 是常见的危害性较大的职业病。

粉尘对人体健康的影响具体表现为以下几种<sup>[2~5]</sup>。①全身作用: 长期吸入较高浓度的生产性粉尘将会引起肺组织弥漫纤维化为主的全身性疾病(尘肺); 吸入铅、铜、锌、锰等毒性粉尘, 可在呼吸道黏膜上溶解而被吸收, 引起全身性中毒。②局部作用: 接触或吸入粉尘, 首先对皮肤、角膜、黏膜等产生局部刺激作用, 并产生一系列的病变。③致癌作用: 接触金属粉尘(镍、铬、铬酸盐)和放射性矿物粉尘等可引起肺癌; 接触石棉粉尘可引起皮癌。④感染作用: 有些有机粉尘如破烂布屑、兽皮、谷物等粉尘常附有病原菌, 如丝菌、放射菌属等, 随粉尘进入肺内, 可引起肺霉菌病等。

粉尘在其他方面的影响主要表现在<sup>[2~5]</sup>: ①颗粒物浓度较高时会大量吸收太阳发出的紫外线和可见光, 导致能见度降低, 会在一定程度上影响城市交通安全; ②表面富集重金属的超细颗粒物, 能够对大气中的SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>等催化转化, 加剧酸雨的形成; ③在大气中停留的细颗粒物还可以作为一些化学反应的反应床, 使空气污染变得更加错综复杂, 通过吸收和散射太阳辐射影响气候的变化。

从根本上消除粉尘污染, 就必须进行工艺、设备、物料、操作条件及方式、个人防

护用品等技术措施的优化、组合,采取综合治理的方法。①消除或减弱粉尘发生源:改善工艺设备和操作方法,选用不产生粉尘的工艺、选用无危害或少危害的物料是消除或减弱粉尘危害的根本途径。②限制、抑制粉尘和粉尘扩散:将尘源有效封闭(密闭管道输送、密闭设备加工)或半封闭、屏蔽、隔离,防止粉尘外逸;或将粉尘限制在局部范围内减少扩散,降低物料落差减少扬尘,采取增湿、喷雾、喷蒸气等措施,减少运输、碾碎、筛分、混合和清理过程中粉尘扩散。③通风除尘:依据作业场所及环境状况全面通风或局部通风,将含尘气体抽出、新鲜空气输入,使作业场所的有害粉尘达到相应的最高容许浓度。④增设吸尘净化设备:依据粉尘的性质、浓度、分散度和发生量,采用相应的除尘、净化设备抑制空气中的粉尘,并防止二次扬尘。⑤个人防护:依据粉尘对人体的危害方式和伤害途径,进行针对性的个人防护,切断粉尘进入呼吸系统的途径,阻隔粉尘对皮肤的接触(如:防尘口罩、防尘面具和防尘头盔的佩戴,禁止在粉尘作业现场进食、抽烟、饮水等)。

### 1.1.3 煤气中粉尘的形成

煤转化过程中的粉尘可由其受热时释放的气体产生,也可以由其所含的矿物质形成。煤受热时,解析出的挥发分主要是碳氢化合物,高温下这些烃类气体可燃物会存在断链或脱氢反应的现象,而产生粒径 $0.01\sim 0.1\mu\text{m}$ 的炭黑。煤含有的无机矿物质在受热转化过程中,一部分形成残渣从渣口排出,另一部分则以飞灰的形式排放到气相之中。煤热解脱挥发分阶段大量挥发性气体的快速释放,使颗粒做高速旋转运动,颗粒旋转产生的离心力会使表面的灰滴脱落而形成粒径较小的飞灰<sup>[6]</sup>。

影响煤气含尘量大小的因素主要包括炉料质量和炉顶压力等<sup>[7]</sup>。入炉料的机械强度高、粉末少,入炉前多次筛分,则炉料干净、产生的炉尘少,煤气中的灰尘就少;炉顶压力升高,煤气流速降低,则可减少逸出炉顶的含尘量;炉顶压力降低,炉尘易于随煤气逸出炉顶,煤气含尘则较高。

粗煤气中的含尘量因气化炉类型的不同和原煤含灰量的不同而存在很大的差异。煤气中粉尘的粒径范围一般在 $0.001\sim 500\mu\text{m}$ 之间,粉尘及飞灰的粒径大于 $0.5\mu\text{m}$ ,焦油雾的粒径小于 $1\mu\text{m}$ 。在气流床气化炉中,使用含灰量大于20%的煤种时,约有10%~15%的含灰量以粉尘的形式被煤气带出气化炉,而流化床气化炉的粉尘携带量会更多一些。

炼焦过程中的装煤和出焦是污染物的主要形成源,当焦炉装煤时,从机侧炉门、上升管和装煤孔等处逸出大量的荒煤气和烟尘,其中还含有较多的多环芳烃;出焦时,特别是炉温不正常时形成滚滚黄烟。

燃料燃烧产生的粉尘,因燃料的种类不同其产生的数量也不相同。气体燃料几乎不产生粉尘;液体燃料有少量的炭黑和油尘;固体燃料产生的尘粒较多,特别是燃用多灰、高挥发分和不黏结煤时烟气中的尘粒更多<sup>[8]</sup>,而且产生的尘粒粒径范围也比较大,为 $1\sim 200\mu\text{m}$ 。燃烧方式和燃烧条件对污染物排放的影响,有时比燃料种类的影响更大。例如,燃用固体燃料的链条炉和往复推动炉排锅炉,排烟中飞灰约占燃料总灰分的10%~25%;抛煤机锅炉的飞灰量约为总灰量的25%~40%;半沸腾炉的飞灰则占40%~60%;煤粉炉则更多,约为90%<sup>[9]</sup>。

煤粉燃烧过程中有两类不同的飞灰生成,一类是空气动力学当量直径在 $0.1\mu\text{m}$ 附

近,最大不超过  $1\mu\text{m}$ ,称为亚微米灰,占飞灰总质量的  $0.2\%\sim 2.2\%$ <sup>[8]</sup>,但其颗粒数量却占飞灰总数的  $99.5\%$ ,具有极大的危害性<sup>[10]</sup>;另一类飞灰空气动力学当量直径大于  $1\mu\text{m}$ ,主要是焦炭燃烧后残留下来的固体物质,称为残灰,这两类飞灰具有完全不同的生成机理<sup>[8]</sup>。亚微米级颗粒的生成,包括了无机矿物的蒸发、成核、凝结、凝并和聚合的过程<sup>[11]</sup>;而残灰的形成过程明显不同于亚微米颗粒,是煤粒燃烧过程中在热应力和内部多孔结构中气泡的爆裂下破碎形成。

煤中无机物的含量决定了燃烧后的灰分产率,气化过程越强烈,生成的亚微米飞灰越多,残灰产量就相应减少。一般来说,矿物颗粒内无机元素以氧化物、原子或者次氧化物的形式气化。但其具体的气化产物取决于受热时的环境氛围,在氧化性气氛下,无机元素的氧化物是主要的释放形式;在还原性气氛下,次氧化物和原子状态却是其主要的形式。如,钠元素以金属钠的形式气化,主要发生在脱挥发分阶段,使焦炭中钠元素的含量很少。其他难熔氧化物( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ 等)虽然本身没有明显地气化,但是在还原性气氛下,可能被 C, CO, H, S 等还原性物质还原成挥发性更高的次氧化物( $\text{SiO}$ ,  $\text{AlO}$ )或者金属(Ca, Mg, Fe, Al)的形式,以蒸气状态向外扩散。此外,煤中痕量元素(如 As, Cd, Cr, Pb, Ni, Sb, Se, Zn, Hg 等)在燃烧过程中,也会以原子或化合物的形式气化。这些痕量元素具有在细微粒子上大量富集的趋势,使得亚微米颗粒上含有比大粒径飞灰更高浓度的有毒痕量元素,会对环境造成更大危害。

煤中固有的原生矿物在煤粉燃烧初期发生破碎,碎片包含在颗粒内,当碎片裸露在颗粒表面时,周围高温环境会使其熔化而发生重新聚合,对残灰的影响可以忽略不计;外来的次生矿物由于与碳基质没有或者有很少的联系,破碎之后的碎片可以彼此分离,形成单独、细小的飞灰。外来矿物的破碎行为很大程度上取决于矿物质本身的组成,单个矿物颗粒的微观结构对破碎也有一定影响。方解石、黄铁矿在煤燃烧中均会发生破碎,但黄铁矿的破碎程度稍高于方解石;伊利石没有明显的破碎,菱铁矿、白云石、石英及高岭石、蒙脱石等其他硅酸盐都不发生破碎<sup>[8]</sup>。

### 1.1.4 煤气中粉尘的控制与脱除

煤气中粉尘含量高时,其燃烧和气化反应性就会变差、煤气的热值降低,而且会堵塞和磨损管道与燃烧设备、引起耐火材料渣化或导致其他事故。当粉尘吸收酸性气体形成酸性烟尘后,对大气具有明显的污染作用。因此,经过除尘净化处理后的煤气才能使用。

改进生产工艺和转化技术可以减少颗粒物的产生。煤热转化过程中产生的粉尘,都以固态或液态的粒子存在于气体中,从气体中除去或收集这些固态或液态粒子的设备称为除尘装置。根据除尘机理,常用除尘装置主要可分为:①机械式除尘装置;②袋式(过滤式)除尘装置;③湿式(洗涤式)除尘装置;④电除尘装置。选择除尘装置时除考虑所处理的粉尘特性外,还应考虑除尘装置的气体处理量,除尘装置的效率及压力损失等技术指标和有关经济性能指标。

机械除尘器依靠机械力(重力、惯性力或离心力)将尘粒从气流中除去,其结构简单、便于维护、设备费和运行费均较低且耐高温,但其只对大颗粒粉尘具有较高的除尘效率,对细微颗粒的除尘效率不高,可作为初级除尘使用。电除尘器利用高压磁场产生